ÜBER

RESORCIN- UND ORCINFARBSTOFFE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

HERMANN MÄCKLER

AUS WIESBADEN.

WIESBADEN.

DRUCK VON RÜD. BECHTOLD & COMP.

1890.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0101

ÜBER

RESORCIN- UND ORCINFARBSTOFFE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

HERMANN MÄCKLER

AUS WIESBADEN.

WIESBADEN.

DRUCK VON RUD. BECHTOLD & COMP.

1890.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde während des Sommersemesters 1889 und Wintersemesters 1889/90 im chemischen Laboratorium der Universität Basel ausgeführt.

Ein Teil der in ihr erhaltenen Resultate erschien in den Berichten der Deutschen chem. Gesellschaft, Jahrgang XXII, Heft 15 und Jahrgang XXIII, Heft 5.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen verehrten Lehrern, Herrn Prof. Piccard und Herrn Prof. Nietzki, für die mir bei der Arbeit geleistete Hilfe und für das freundliche Interesse, welches dieselben meinen Studien zu Teil werden liessen, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Weselsky erhielt vor ungefähr zwanzig Jahren durch Einwirkung von salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure auf Resorcin in ätherischer Lösung zwei Farbstoffe[1]), welche er „Diazoresorcin“ und „Diazoresorufin“ nannte. Dieselben wurden zuerst von Weselsky und Benedikt[2]) und später von Brunner und Krämer[3]) untersucht, ohne dass es gelungen wäre, das Dunkel, welches über der Zusammensetzung und der Konstitution dieser Körper schwebte, zu erhellen.

Nachdem die Arbeiten über diesen Gegenstand lange Zeit ruhten, nahmen vor anderthalb Jahren R. Nietzki und A. Dietze[4]) das Studium dieser höchst interessanten Farbstoffe wieder auf. Ihre Bemühungen waren von Erfolg begleitet, denn es gelang ihnen, Salze dieser Körper krystallisiert zu erhalten, und übereinstimmende Analysenzahlen zu erlangen.

Da die bisherige Nomenklatur als unzweckmässig betrachtet werden musste, so wurden für Diazoresorcin und Diazoresorufin die Namen „Resazurin“ und „Resorufin“ angenommen.

Eingetretener Hindernisse wegen konnte Herr Dietze die Arbeit nicht bis zu dem gewünschten Ende führen, infolge dessen ich von Herrn Professor Nietzki mit der Fortsetzung der Untersuchungen dieser Farbstoffe betraut wurde.[5])

---

[1]) Ann. Chem. u. Pharm. 162, 273.

[2]) Wiener Monatshefte I, S. 889 und V, S. 6.

[3]) Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. Jahrg. 17, S. 1847.

[4]) Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. Jahrg. 22, S. 3020.

[5]) Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. Jahrg. 23, S. 719.

Resazurin.

$C_{12} H_7 NO_4$.

Nietzki und Dietze stellten zuerst das Resazurinnatrium dar[1]), welches in grün glänzenden Nadeln krystallisiert. Dasselbe wurde in Wasser aufgelöst und das freie Resazurin durch Zusatz von Säure ausgefällt, dessen Analyse die Formel $C_{12} H_7 NO_4$ ergab. Ausserdem wurden obgenanntes Natriumsalz $C_{12} H_6 NO_4 Na$ — der Resazurinäthyläther $C_{12} H_6 NO_4 C_2 H_5$ — und das Tetrabromresazurinnatrium $C_{12} H_2 Br_4 NO_4 Na + 2 H_2 O$ untersucht und beschrieben. Durch längeres Kochen des Resazurins mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht das Acetylderivat des Resorufins, während ich durch gemässigte Acetylierung das

Monacetyl-Resazurin

erhielt. Gleiche Teile Resazurinnatrium und wasserfreies essigsaures Natron wurden mit ungefähr 12—15 Teilen Essigsäureanhydrid so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis die anfangs violettrote Färbung des Gemisches in Gelbrot überging. Die Masse wurde nun in Wasser gegossen, aus welchem sich rotgefärbte Nädelchen abschieden. Der Körper wurde aus Alkohol umkrystallisiert, und es gelang, denselben in centimeterlangen rubinroten Nadeln zu erhalten. Wenn auch der Schmelzpunkt dieses Körpers, welcher bei 222° C. liegt, fast mit dem des Acetylresorufins (223° C.) übereinstimmt, so unterscheidet er sich schon durch die Farbe, da letzteres in goldglänzenden Nadeln krystallisiert, und ausserdem durch die Eigenschaft, dass er bei dem Erwärmen mit Sodalösung in blaues Resazurin

[1]) Inaugural-Dissertation von A. Dietze; im Druck erschienen bei Rud. Bechtold & Comp. in Wiesbaden.

übergeht, während das Acetylresorufin zu rotem Resorufin verseift wird.

Die Zahlen, welche die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergaben, stimmen auf ein Monacetylderivat von der Formel:

$$C_{12}\ H_6\ NO_4\ C_2\ H_3\ O.$$

I. 0,3336 gr Substanz lieferten 0,7588 gr Kohlensäure und 0,1075 gr Wasser;

II. 0,3443 gr Substanz lieferten 16,70 ccm Stickstoff bei 22° und 742 mm Bar.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 61,99 %	62,03 %	—
H = 3,32 %	3,58 %	—
N = 5,16 %	—	5,36 %

Durch Erhitzen von Resazurin und Acetylchlorid in zugeschmolzenen Röhren erhielten Weselsky und Benedikt einen Körper, welchen ich auch einer spezielleren Prüfung unterwarf. Derselbe krystallisiert aus Eisessig in goldgelben Blättchen. Er enthält Chlor und ist, trotz der gegenteiligen Auffassung von Brunner und Krämer, ein Acetylderivat, denn er spaltet bei dem Verseifen mit Alkalien Essigsäure ab. Ich habe viele Analysen von diesem Körper gemacht, konnte aber zu keinen übereinstimmenden Zahlen gelangen, was wohl darin seinen Grund hat, dass sich ein Gemisch von mehreren Chlorderivaten des Acetylresorufins bildet, welch letzteres schon durch längeres Kochen von Resazurin und Essigsäureanhydrid entsteht, wobei das Resazurin auf Kosten eines Teils seiner Substanz reduziert wird.

Auf analoge Weise resultiert durch Erhitzen von Resazurin mit konzentrierter Salzsäure ein Produkt, das anscheinend aus verschiedenen Chlorderivaten des Resorufins besteht. Bei der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Resazurin bildet sich ein Körper, welcher nach der Ansicht von Weselsky und Benedikt der Resazurinäthyläther ist (in der betreffenden Abhandlung wird er als Diazoresorcindiäthyläther bezeichnet). Diese beiden Körper können aber keinesfalls identisch sein, da

sich ersteres Produkt mit blauer Farbe und der Resazurinäthyläther sich mit roter Farbe in konzentrierter Schwefelsäure löst. Dagegen ist eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Resorufinäthyläther nicht zu verkennen, wenn auch die Analysen zu niedrige Kohlenstoffzahlen ergaben. Diese Substanz ist ebenfalls chlorhaltig, und da auch hier die Analysen verschiedener Darstellungsweisen nicht übereinstimmten, so scheint ein Gemenge von Chlorderivaten des Resorufinäthyläthers vorzuliegen.

Resorufin.

$C_{12} H_7 NO_3$.

Es gelang Nietzki und Dietze, von dem Resorufin [1]) ein in feinen violetten Nadeln krystallisierendes Kalisalz zu erlangen. Aus der wässerigen Lösung desselben wurde das freie Resorufin durch Ausfällen mit Salzsäure gewonnen.

Diesem Körper kommt die Formel $C_{12} H_7 NO_3$ zu, und ist er daher als ein Reduktionsprodukt des Resazurins zu betrachten. Weiterhin wurden der Resorufinäthyläther $C_{12} H_6 NO_3 C_2 H_5$, das Acetylresorufin $C_{12} H_6 NO_3 C_2 H_3 O$ und das Tetrabromresorufinnatrium $C_{12} H_2 Br_4 NO_3 Na + 2 H_2 O$ [2]) dargestellt und analysiert. Weselsky beobachtete zuerst, dass sowohl Resorufin als auch Resazurin beim Erwärmen mit saurer Zinnchlorürlösung in eine ungefärbte Substanz übergehen.

Hydroresorufin.

Indem ich nach der Angabe von Weselsky verfuhr, erhielt ich lange farblose Nadeln eines Körpers, welcher sich an der Luft durch Oxydation grün färbt. Bringt man den Körper in Kalium- oder Natriumkarbonatlösung, so verwandelt er sich fast augenblicklich bei der Berührung mit Luft in Resorufin. Wird das Produkt mit Zinkstaub destilliert, so entstehen reichliche Mengen von Diphenylamin.

Da der Körper zur Analyse zu unbeständig ist, so versuchte ich ein Acetylderivat desselben darzustellen, was auch vollkommen glückte.

---

[1]) Herr Dr. Gerber, Teilh. der Anilinfarbenfabrik von Gerber & Cie. in Basel, hatte die Freundlichkeit, mir grössere Portionen Resazurin und Resorufin darzustellen. An dieser Stelle sei es mir vergönnt, ihm meinen besten Dank auszusprechen.

[2]) D. R.-P. No. 14622 vom 30. Dez. 1880. (Bindschedler & Busch.)

Triacetylderivat des Hydroresorufins.

Durch Kochen des Reduktionsproduktes des Resorufins mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat erhielt ich ein Acetylderivat, welches in Wasser gegossen sich in schwach gelblich gefärbten Nädelchen ausschied. Der Körper wurde durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt. Bei dem Erkalten dieses Lösungsmittels schied sich das Acetylderivat anfangs in centimeterlangen farblosen Nadeln aus und am Ende erstarrte die ganze Lösung zu einem Krystallbrei. Diese Substanz wurde bei 120° getrocknet. Sie hat einen Schmelzpunkt von 216° und lieferte folgende Zahlen, welche genau auf ein Triacetylderivat eines um zwei Wasserstoffatome reicheren Körpers, als das Resorufin stimmten, welchem also die Formel $C_{12} H_6 NO_3 (C_2 H_3 O)_3$ entspricht.

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C = 63,34 %	63,07 %	63,39 %	—
H = 4,39 %	4,51 %	4,59 %	—
N = 4,10 %	—	—	4,45 %

I. 0,3352 gr Substanz gaben 0,7752 gr Kohlensäure und 0,1364 gr Wasser;

II. 0,2169 gr Substanz gaben 0,5042 gr Kohlensäure und 0,0897 gr Wasser;

III. 0,2235 gr Substanz gaben 8,80 ccm Stickstoff bei 20° und 753,2 mm Bar.

Hiermit war der Beweis erbracht, dass die Ansicht von Weselsky richtig war, wenn er annahm, dass das Reduktionsprodukt des Resorufins ein Chlorhydrat der Leukobase des Resorufins ist.

Diese Base, welche mit dem Namen Hydroresorufin belegt wurde, hat also die Zusammensetzung $C_{12} H_9 NO_3$.

Ein weiterer Anhaltspunkt für die Richtigkeit dieser Formel liegt in dem Umstand, dass, während im Resorufin nur ein Wasserstoffatom ersetzbar ist, im Hydroresorufin noch zwei weitere Wasserstoffatome durch Acetylgruppen ausgetauscht werden können.

Um festzustellen, ob dem Resorufin die einfache Formel $C_{12} H_7 NO_3$ oder die doppelte $C_{24} H_{14} N_2 O_6$ zukommt, hatte Herr Dr. E. Beckmann in Leipzig die Freundlichkeit, von dem Acetylderivat einige Molekulargewichtsbestimmungen nach der Raoult'schen Methode und nach der von ihm ausgearbeiteten Siedepunkterhöhungs-Methode auszuführen.

Stimmen die erhaltenen Resultate auch nicht ganz mit den verlangten Zahlen überein, so liegt der Grund wohl hauptsächlich an der Schwerlöslichkeit des Körpers in den verschiedenen Lösungsmitteln. Auf jeden Fall ist aber die Übereinstimmung der gefundenen Zahlen mit dem Molekulargewicht des Acetylderivates nach der einfachen Formel, welches 341 beträgt, so gross, dass ihm unbedingt das doppelte Molekulargewicht 682 nicht zukommen kann. Hier lasse ich die von Herrn Dr. E. Beckmann gemachten Angaben folgen:

Bestimmung nach Raoult.

Lösungsmittel Phenol, Schmp. 38°. Mol.-Erniedrigung 0,76.

	Prozentgehalt	Erniedrigung	Mol.-Gewicht
I.	1,68	0,452	282
II.	2,62	0,650	306
	4,78	1,300	279

Bestimmung nach Beckmann in siedendem Benzol.

Prozentgehalt der Lösung	Siedep.-Erhöh.	Mol.-Gewicht
1,09	0,096	303

Durch Reduktion von Acetylresorufin mit Zinnchlorür und Salzsäure stellte ich ein

Monacetylderivat des Hydroresorufins

dar. Dasselbe ist ein weisser Körper, welcher sich, wie das Triacetylderivat in langen seidenglänzenden, farblosen Nadeln aus heissem Eisessig abschied, welches Lösungsmittel auch hier zum Umkrystallisieren am zweckmässigsten erschien. Der Körper wurde ebenfalls bei 120° getrocknet, und ergab einen Schmelzpunkt von 211°. Die Analyse führte zu der Formel $C_{12} H_8 NO_3 C_2 H_3 O$.

0,2533 gr Substanz lieferten 0,6045 gr Kohlensäure und 0,1045 gr Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
C = 65,37 %	65,47 %
H = 4,28 %	4,61 %

Weselsky und Benedikt[1]) machten die Beobachtung, dass, wenn man die Äthyläther des Resorcins in derselben Weise, wie bei der Darstellung des Resazurins angegeben, mit salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure in ätherischer Lösung behandelt, zwei verschiedene Körper entstehen, von denen der eine sich aus der ätherischen Lösung direkt ausscheidet, während der zweite bei dem Verdunsten des mit Kalilauge ausgeschüttelten Äthers hinterbleibt.

Dieser letztere Körper soll sowohl aus dem Mono- als aus dem Diäthylresorcinäther entstehen, welche Behauptung ich widerlegen muss, da es mir nicht gelungen ist, auch nur eine Spur dieser Substanz aus dem durch Schütteln mit Lauge vom Monoäthyläther befreiten Diäthyläther zu erlangen, während der Körper sich ohne Schwierigkeit aus dem Monoäthyläther bildet.

Wie sich schon vermuten lässt, ist diese Substanz nichts anderes als Resorufinmonoäthyläther $C_{12}H_6NO_3C_2H_5$, was durch die Analysen von Weselsky und Benedikt vollkommen bestätigt wird, welche dem Körper die Formel $C_{14}H_{11}NO_3$ geben.

Diese Übereinstimmung mit der von Nietzki und Dietze aufgestellten Formel ist ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Resorufinformel.

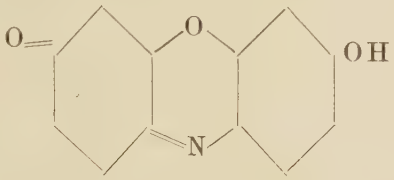
Dass besagter Körper aber der Resorufinäthyläther ist, geht, ausser oben angeführtem Grund, noch daraus hervor, dass er denselben Schmelzpunkt 225° besitzt, wie der aus Resorufin durch Äthylieren dargestellte Resorufinäthyläther. Beide Körper haben ausserdem dieselben Eigenschaften, sie sublimieren in langen gelben Nadeln und lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit derselben blauvioletten Farbe.

Die oben erwähnte weitere Substanz, welche sich direkt aus der ätherischen Lösung, der nach der Weselsky'schen

[1]) Wiener Monatshefte, I. S. 893.

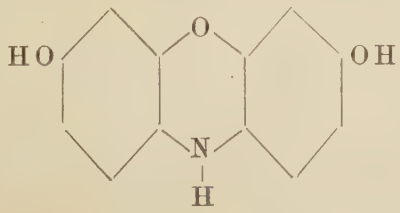
Methode behandelten Resorcinäthyläther, abscheiden soll, konnte ich auf keinerlei Weise erlangen, wie ich auch meine Versuche modifizierte. Trotzdem kann ich nicht umhin, den Angaben von Weselsky und Benedikt vollen Glauben beizumessen. Diese Chemiker ermitteln die Zusammensetzung der Substanz auf $C_{24}H_{20}N_2O_6$ und beschreiben den Körper so, dass er sich mit dem Resazurinäthyläther vollständig deckt, welcher auch wahrscheinlich vorlag, wenn auch der Kohlenstoffgehalt desselben um 1% geringer ist, als er obiger Formel zukommt.

In seiner Inaugural-Dissertation deutet Herr Dietze darauf hin, dass dem Resorufin wahrscheinlich folgende Konstitutionsformel zukommt:



Diese Ansicht kann durch das Verhalten des Farbstoffes nur bestätigt werden. Durch neue Synthesen ist es mir nun gelungen, diese Formel als vollkommen richtig hinstellen zu können.

Von den 3 Sauerstoffatomen des Resorufins ist nur eines in Form eines Hydroxyls vorhanden, wie es aus der Bildung einsäuriger Salze, des Monoäthyläthers und des Monacetylderivates, hervorgeht. Da kein weiteres substituierbares Wasserstoffatom zur Verfügung steht, so muss wohl angenommen werden, dass der Stickstoff tertiär gebunden ist. Die bei der Bildung des Leukokörpers in das Resorufin eintretenden Wasserstoffatome, welche, wie bewiesen, durch Acetylgruppen ersetzbar sind, lagern sich, aller Voraussicht nach, das eine an den Stickstoff und das andere an den Sauerstoff, sodass das Hydroresorufin wahrscheinlich die Formel besitzt:

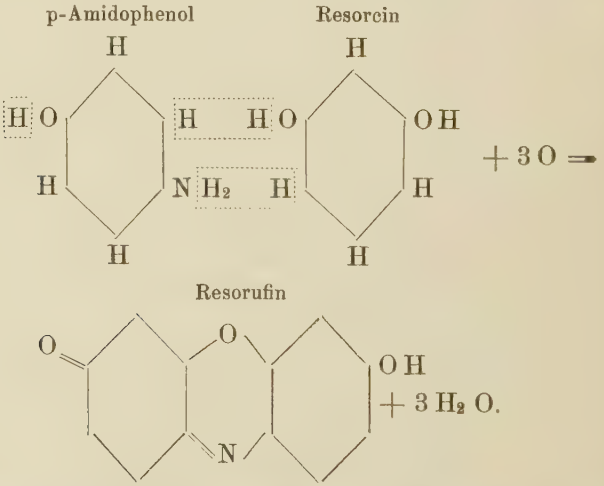


Demnach wäre der Chinonimidrest $O = C_6H_4 = N$ die chromophore Gruppe im Resorufin.

Auf das Entstehen des Resorufins aus Nitroresorcin und Resorcin in schwefelsaurer Lösung und auf den Zusammenhang des Farbstoffes mit den Indophenolen hat Herr Dietze schon hingewiesen.

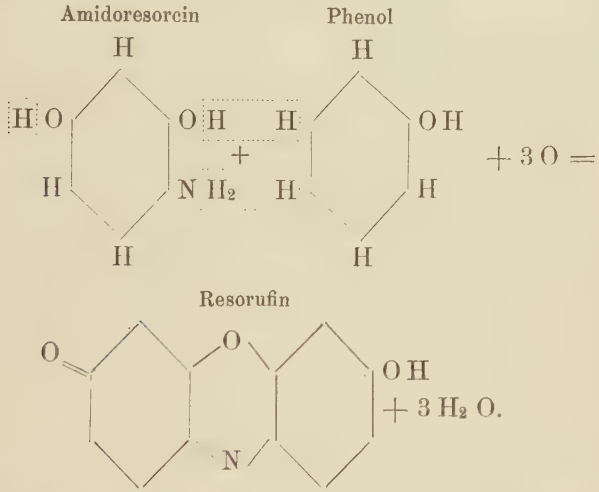
Als neue Synthese ist die Bildungsweise durch Erwärmen von Nitrosophenol und Resorcin oder von Phenol und Nitrosoresorcin mit Schwefelsäure anzusehen, in welchen beiden Fällen Resorufin entsteht. Weiterhin erhält man diesen Farbstoff, wenn man gleiche Moleküle Paraamidophenol und Resorcin in konzentrierter Schwefelsäure auflöst und etwas gepulverten Braunstein hinzufügt. Das Gemisch färbt sich alsbald tiefblau und diese Farbe geht bei dem Erhitzen auf dem Wasserbade in Violett über. Giesst man das Produkt nun in Wasser und löst den ausfallenden Niederschlag in Alkali, so erhält man die charakteristisch gefärbte Lösung des Resorufins.

Folgender Gleichung dürfte der Verlauf der Reaktion wohl entsprechen:



Oxydiert man das unsymmetrische Amidoresorcin mit Phenol zusammen, dann bildet sich wieder ein Körper, welcher nichts anderes als Resorufin sein kann, denn er lieferte

ein Acetylderivat, welches genau bei 223° schmilzt, und ein fluoreszierendes Blau (Tetrabromresorufinnatrium). Diese Reaktion könnte wohl in folgender Gleichung ihren Ausdruck finden:



Reagiert Nitrosoresorcin auf Orthokresol oder wird Amidoresorcin mit Orthokresol oxydiert, so entsteht ein dem Resorufin analoger Körper, dessen Bildung aber unterbleibt, sobald man Parakresol anwendet.

Dieser Umstand beweist, dass sich das Hydroxyl zum Stickstoff in Parastellung befindet, wie es ja auch aus den Arbeiten von Witt, Nietzki und Meldola hervorgeht, welche zeigen, dass bei der Einwirkung von Nitrosokörpern auf Amine und Phenole der Stickstoff der Nitrosogruppe unter Verlust des Sauerstoffs in den Benzolkern des andern Moleküls eintritt, und zwar meistens in die Parastellung zur Amido- oder Hydroxylgruppe. Ist ausserdem noch ein Hydroxyl in einem der beiden Kerne vorhanden, welches zum Bindestickstoff in Orthostellung steht, so greift auch das Sauerstoffatom in den zweiten Kern ein und vermittelt eine Ringschliessung, wie es bei dem Bernthsen'schen Phenoxazin der Fall ist.

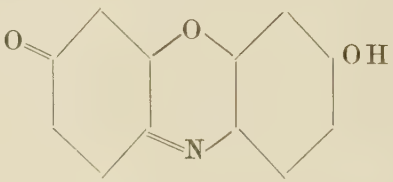
Weiterhin ist die Entstehung von Resorufin aus Chinonchlorimid und Resorcin in schwefelsaurer Lösung sehr interes-

sant, wobei ein Teil der Substanz als Oxydationsmittel wirkt und selbst zu Amidophenol reduziert wird, wie es die Gleichung veranschaulicht:

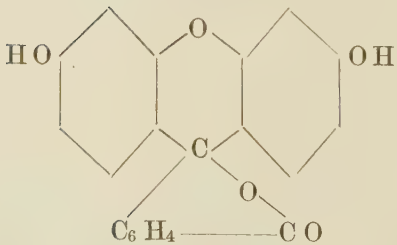
$$(O\,C_6\,H_4\,N\,Cl)_3 + (C_6\,H_6\,O_2)_2 =$$
$$H\,O\,C_6\,H_4\,N\,H_2 + 2\,C_{12}\,H_7\,N\,O_3 + 3\,H\,Cl.$$

Zum Schlusse will ich noch auf eine gewisse Verwandtschaft von Resorufin und Fluorescëin aufmerksam machen, welche hauptsächlich in der fast vereinzelten Thatsache besteht, dass der Farbstoffcharakter beider Körper durch die Einführung von Halogenen vermehrt wird. Auch ist Ähnlichkeit in der Konstitution vorhanden, welche besonders bei folgender Schreibweise der Formeln in die Augen fällt:

Resorufin

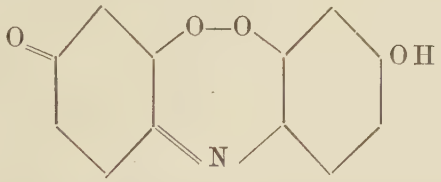


Fluorescëin

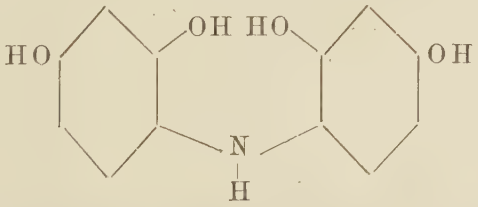


Für das Resazurin ist leider nicht mit derselben Sicherheit eine Konstitutionsformel aufzustellen! Dieser Farbstoff liefert nur einsäurige Salze wie das Monacetylderivat und den Monoäthyläther, welch letzterer zu acetylieren versucht wurde, was aber misslang. Diese Gründe sprechen gegen die Annahme, dass das Sauerstoffatom, durch dessen Mehrgehalt sich das Resazurin von dem Resorufin unterscheidet, in Gestalt eines Hydroxyls vorhanden ist. Man muss daher zu einer anderen Erklärung greifen, welche vielleicht in der Bindung

zweier Sauerstoffe gefunden wird, wie sie bei dem Galleïn und Cedriret vorliegt. Danach müsste die Formel für das Resazurin folgendermassen aussehen:



Der leichte Übergang des Resazurins in Resorufin würde durch den Austritt eines Sauerstoffatoms eine einfache Erklärung finden. Wenn dieser Formel auch einige Schwächen nicht ganz abzustreiten sind, so könnte doch der Vorgang, welcher bei Einwirkung von Wasserstoff im statu nascendi auf Resazurin stattfindet, nach folgender Reihenfolge verlaufen. Zuerst würde sich das Tetraoxydiphenylamin



bilden, welches durch Austritt eines Wassermoleküls in Hydroresorufin und dann durch Oxydation in Resorufin überginge.

Orcirufin.

Da bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Resorcin in ätherischer Lösung ein Farbstoff entsteht, so lag es auf der Hand, das Orcin nach derselben Methode zu behandeln, um zu einem ähnlichen Farbstoffe zu gelangen. Dieser Versuch wurde zuerst von Weselsky[1]) und später von C. Krämer[2]) ausgeführt, welche einen in Alkalien mit roter Farbe löslichen Körper erhielten, dessen Formel sie übereinstimmend auf $C_{14} H_{11} NO_3$ ermittelten.

Um eine Verwandtschaft dieser Substanz mit den schon behandelten Farbstoffen festzustellen, nahm ich eine eingehendere Untersuchung des Körpers vor.

Indem ich genau so mit dem Orcin verfuhr, wie es bei der Darstellung des Resazurins mit dem Resorcin geschehen ist, schieden sich aus der ätherischen Lösung nach mehrtägigem Stehen kleine dunkelbraune Krystalle ab. Das Reaktionsprodukt wurde in verdünnter heisser Natriumkarbonatlösung aufgelöst, aus welcher beim Erkalten und nach Zusatz eines Sodaüberschusses blauschillernde Nadeln eines Natriumsalzes ausfielen. Durch nochmaliges Auflösen und Aussalzen wurde der Körper gereinigt, und da er ziemlich schwerlöslich ist, konnte er mit Wasser abgewaschen und so der Analyse unterzogen werden, welch letztere die von Weselsky aufgestellte Formel bestätigte.

0,2813 gr Substanz gaben 0,6320 gr Kohlensäure, 0,1000 gr Wasser u. 0,0564 gr kohlens. Natron (offenes Rohr);

Berechnet auf $C_{14} H_{10} NO_3 Na$:	Gefunden: I.	II.
C = 63,83 %	63,53 %	—
H = 3,80 %	3,96 %	—
Na = 8,74 %	8,70 %	8,88 %

Versetzt man die Lösung des Natriumsalzes mit Säure, so wird die freie Substanz in Form eines hellbraunen krystal-

[1]) Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. Jahrg. 17, S. 1882.
[2]) Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. Jahrg. 17, S. 1883.

linischen Niederschlages ausgeschieden. Der Körper wurde bei 120° getrocknet; die Analysen führten zu der Formel $C_{14}H_{11}NO_3$:

I. 0,2440 gr Substanz gaben 0,6212 gr Kohlensäure und 0,1008 gr Wasser;

II. 0,2484 gr Substanz gaben 13,50 ccm Stickstoff bei 24° und 736 mm Bar.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 69,70 %	69,43 %	—
H = 4,56 %	4,59 %	—
N = 5,80 %	—	6,07 %

Da eine alkalische Lösung dieses Farbstoffes in der Färbung ganz genau einer solchen des Resorufins entspricht, so ist es sehr wahrscheinlich, dass hier ein Homologes des Resorufins und nicht des Resazurins vorliegt.

Diese Ansicht findet ihre Bestätigung in der Formel, welche einem dimethylierten Resorufin $C_{12}H_5(CH_3)_2NO_3$ zukommt.

Um auf die Entstehung des Farbstoffes und auf seine Zusammengehörigkeit mit dem Resorufin hinzuweisen, wurde für diesen Körper der Name „Orcirufin“ gewählt.

Acetylderivat des Orcirufins.

Erhitzt man das Orcirufin mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat, so entsteht eine gelblichrote Lösung und beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich das Reaktionsprodukt als roter flockiger Niederschlag ab. Derselbe löst sich bei Erwärmung mit Leichtigkeit in Alkohol und krystallisiert aus der Lösung in Gestalt feiner orangegelber Nadeln.

Die Analyse der gereinigten Substanz, welche einen Schmelzpunkt von 204° besitzt, zeigte, dass ich ein Monacetylderivat $C_{14}H_{10}NO_3C_2H_3O$ in Händen hatte:

I. 0,2231 gr Substanz gaben 0,5543 gr Kohlensäure und 0,0985 gr Wasser;

II. 0,2567 gr Substanz gaben 12 ccm Stickstoff bei 22° und 748,4 mm Bar.;

III. 0,2274 gr Substanz gaben 10,4 ccm Stickstoff bei 19° und 748,6 mm Bar.

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C = 67,84 %	67,76 %	—	—
H = 4,59 %	4,90 %	—	—
N = 4,94 %	—	5,35 %	5,28 %

Orcirufinmonoäthyläther.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde das Silbersalz benutzt, welches durch salpetersaures Silber aus der Lösung des Orcirufinnatriums als schwarzer voluminöser Niederschlag gefällt wird. Dieses gut getrocknete und gepulverte Silbersalz wurde mit Alkohol ausgeschlämmt, und mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodäthyl versetzt. Die Mischung wurde einige Minuten am Rückflusskühler unter Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt, worauf sich der Aethyläther des Orcirufins ausschied; derselbe wurde durch mehrmaliges Kochen mit Alkohol aus dem Reaktionsprodukt ausgezogen.

Wiederholtes Umkrystallisieren liess den Körper in schönen gelbroten Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt 269° beträgt. Die bei 100° getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,2448 gr Substanz lieferte 0,6413 gr Kohlensäure und 0,1238 gr Wasser;

II. 0,2056 gr Substanz lieferte 10,10 ccm Stickstoff bei 22° und 728,6 mm Bar.

Gefunden:		
	I.	II.
C =	71,44 %	—
H =	5,61 %	—
N =	—	5,47 %

Diese Zahlen führen zu der Formel eines Orcirufinmonoäthyläthers $C_{14}H_{10}NO_3C_2H_5$, welcher folgende Werte verlangt:

C = 71,37 %
H = 5,57 %
N = 5,20 %

Ein weiterer Beweis, dass das Orcirufin ein Homologes des Resorufins ist, ist dadurch erbracht worden, dass bei der

Einwirkung von Brom auf Orcirufin ein fluorescierendes Blau entsteht, welches im Verhalten dem Resorufinblau ganz gleich ist.

Salpetrigsäurehaltige Schwefelsäure wirkt auf Resorcin unter Resorufinbildung; Liebermann[1]), welcher dieses nämliche Reagens auf Orcin anwandte, bekam einen roten Farbstoff, welcher wahrscheinlich aus Orcirufin bestand. Dieser Chemiker ermittelte die Formel des Körpers auf $C_{21}H_{18}N_2O_6$.

Späterhin giebt C. Krämer[2]) an, dass das Reaktionsprodukt aus einem Gemisch von zwei Farbstoffen besteht, von denen in alkalischer Lösung der eine rot ist, mit ziegelroter Fluorescenz, während der andere eine violette Färbung ohne Fluorescenz zeigt. Für ersteren stellte er die Formel $C_{21}H_{21}NO_6$ auf, und dem zweiten erteilte er die Formel $C_{21}H_{21}NO_7$.

Nach der Vorschrift von Liebermann arbeitend, erlangte ich ein Produkt, welches sich in einer verdünnten Sodalösung mit etwas schmutzigerer Farbe löste, wie das Orcirufin. Da es nicht gelingen wollte, das Natriumsalz krystallinisch auszuscheiden, so wurde diese Natriumkarbonatlösung mit Kochsalz versetzt, wodurch eine sich mit brauner Farbe in Wasser lösende Substanz ausgefällt wurde, während das Filtrat eine viel reinere rote Farbe zeigte. Nach wochenlangem Stehen dieser Lösung schieden sich blauschillernde Nadeln aus, welche in Aussehen und Verhalten dem Natriumsalz des Orcirufins sehr ähnlich sind.

Durch Acetylieren wurde ein Acetylderivat erhalten, welches sich in orangegelben Nadeln aus heissem Alkohol abschied. Die von dem Natriumsalz abfiltrierte Mutterlauge wurde mit Salzsäure ausgefällt und der Niederschlag mit Essigsäureanhydrid behandelt. Es entsteht ein unreines Produkt, welches in heissem Benzol gelöst wurde, bei dessen Erkalten sich am Boden des Gefässes Krystalle absetzten. Mehrmaliges Umkrystallisieren lieferte die ebenfalls orangegelb gefärbten Nadeln eines Acetylderivates.

Dieser Körper hat nun denselben Schmelzpunkt (204°) und dieselben Eigenschaften, wie das Acetylorcirufin, und so

---

[1]) Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. Jahrg. 7, S. 247.

[2]) Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. Jahrg. 17, S. 1882.

ist der Identitätsnachweis mit letzterem Körper erbracht, wodurch erwiesen ist, dass der Liebermann'sche Farbstoff aus unreinem Orcirufin besteht.

Zu dem Versuche, ob sich bei dem Erwärmen von Nitrosoorcin, Orcin und konzentrierter Schwefelsäure das Orcirufin bildet, was sich nachher bestätigte, benötigte ich das Nitrosoorcin. C. Krämer [1]) giebt eine ziemlich umständliche und etwas eigentümliche Darstellungsweise dieses Körpers an. Indem ich nach derselben verfuhr, erhielt ich nur eine geringe Menge Nitrosoorcin, welche ausserdem noch viele Verunreinigungen enthielt.

Während Krämer das Amylnitrit in der Wärme auf ein Produkt einwirken lässt, welches entsteht, wenn man Orcin mit der äquivalenten Menge Natronlauge abdampft, versuchte ich jetzt, wie bei der Darstellung des Nitrosoresorcins, nach der Fèvre'schen Methode zu arbeiten. Da hierbei jede Temperaturerhöhung schädlich ist, liess ich das Amylnitrit auf eine durch Eis abgekühlte alkoholische Lösung von Orcin und Natriumhydrat reagieren. Es schied sich ein Brei von rotgelben Krystallen ab, welche in Wasser gelöst wurden. Mit Säure wurde der freie Nitrosokörper gefällt; dann wurde er in Alkohol gelöst, aus welchem Lösungsmittel er in gelben Nadeln krystallisierte. Die Substanz wurde bei 100° getrocknet, und die Analyse derselben ergab die Formel $C_7 H_7 O_2 NO$:

I. 0,2810 gr Substanz lieferten 0,5692 gr Kohlensäure und 0,1270 gr Wasser;

II. 0,2546 gr Substanz lieferten 20,70 ccm Stickstoff bei 22° und 753,3 mm Bar.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 54,90 %	55,24 %	—
H = 4,57 %	5,02 %	—
N = 9,15 %	—	9,36 %

Dieses Mononitrosoorcin schmilzt bei 157° unter schwacher Verpuffung, während das von Krämer in dunkelroten Prismen krystallisieren soll, welche sich bei 110° schwarz färben, ohne zu schmelzen.

[1]) Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. Jahrg. 23, S. 723.

Resorufamin und Orcirufamin.

Unter den Bildungsarten des Resorufins wurde auch die Entstehung desselben bei dem Erhitzen von Chinonchlorimid und Resorcin mit konzentrierter Schwefelsäure erwähnt. Diese Reaktion führte zu dem Versuch, durch Einwirkung von Chinondichlorimid auf Resorcin einen Körper zu erhalten, welcher sich vom Resorufin dadurch unterscheidet, dass er statt des Chinonsauerstoffs eine Imidgruppe oder statt des Hydroxyls eine Amidogruppe enthält.

Durch Lösen des Resorcins und des Chinondichlorimids in konzentrierter Schwefelsäure und Zusammengiessen dieser Lösung erzielte ich kein Resultat; sobald ich aber die beiden Körper in Alkohol löste und aufeinander wirken liess, entstand ein Farbstoff. Zur Untersuchung benutzte ich aber nicht diesen, sondern einen anderen Farbstoff, welcher sich in ähnlicher Weise aus Orcin bildet, weil ich beobachtete, dass hierbei die Reaktion in viel glatterer Weise verläuft und sich weniger Nebenprodukte bilden. Um diesen Körper zu erhalten, verfuhr ich folgendermassen: Das Chinondichlorimid wurde in zwanzig Teilen heissen Alkohols gelöst und unter Erwärmen nach und nach mit einer alkoholischen Lösung der molekularen Menge Orcin versetzt, wobei sofort Farbstoffbildung eintritt. Giesst man die beiden Lösungen auf einmal zusammen, so wird die durch mässiges Erhitzen eingeleitete Reaktion so heftig, dass die Flüssigkeit aus dem Gefäss geschleudert wird. Das Reaktionsprodukt wurde noch einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit viel Wasser versetzt und mit überschüssigem Ammoniak die freie Base des Farbstoffes als braunvioletter Niederschlag gefällt. Da sich der Farbstoff ziemlich leicht in salzsäurehaltigem Alkohol löst, so wurde der Niederschlag mit diesem Lösungsmittel ausgekocht, und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei sich das Sulfat in kleinen Krystallen ausscheidet.

Dieses Salz, welches in Wasser fast nicht löslich ist, wurde unter Zuhilfenahme von Tierkohle wiederholt aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert und fiel zuletzt in langen, braunschillernden Nadeln aus. Wurde der Körper aus seiner Lösung durch Zusatz von viel oder wenig Schwefelsäure gefällt oder wurde er mehr oder weniger oft umkrystallisiert, so schwankt sein Schwefelsäuregehalt, wie das die drei Schwefelsäurebestimmungen zeigen, welche die Werte 21,68%, 21,11% und 16,60% ergaben.

Diese Erfahrung bestätigte sich auch bei dem Chlorhydrat, bei welchem der Chlorgehalt wechselt. Dasselbe Resultat lieferten die Platinbestimmungen der Platindoppelsalze, welche aus dem Chlorhydrat dargestellt wurden.

Da die Analysen der Salze nicht gestatteten, eine Formel für den Farbstoff aufzustellen, so musste die analytische Untersuchung der Base zum Ziele führen. Durch Ausfällen der heissen Lösung des Sulfats oder des Chlorids mit Ammoniak wird die Base in kleinen braunen Nadeln erhalten. Die Analysenzahlen dieser Substanz, welche beim Trocknen einen grünen Metallglanz annimmt, stimmen ziemlich genau auf die Formel $C_{13}H_{10}N_2O_2$.

I. 0,2063 gr Substanz gaben 0,5225 gr Kohlensäure und 0,0866 gr Wasser;

II. 0,2298 gr Substanz gaben 0,5805 gr Kohlensäure und 0,0949 gr Wasser;

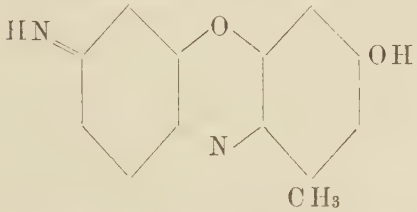
III. 0,1423 gr Substanz gaben 15,60 ccm Stickstoff bei 20° und 745 mm Bar.

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C = 69,03 %	69,07 %	68,89 %	—
H = 4,43 %	4,66 %	4,58 %	—
N = 12,39 %	—	—	12,57 %

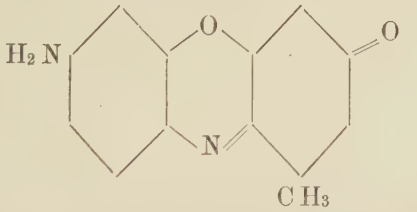
Während die alkoholische Lösung der Base eine rotviolette Farbe hat, besitzen die Lösungen der Salze dieselbe karminrote Farbe mit orangegelber Fluorescenz, wie die alkalischen Lösungen des Resorufins und Orcirufins.

Der Farbstoff kann auf Seide fixiert werden und verleiht derselben eine Färbung, welche der Base näher steht, als den Salzen und keine Fluorescenz zeigt. Die blauviolette Lösung des Körpers in konzentrierter Schwefelsäure nimmt bei dem Verdünnen mit Wasser eine rote Farbe an. Es unterliegt keinem Zweifel, dass ein inniger Zusammenhang zwischen dieser Substanz und dem Resorufin besteht.

Zwei Konstitutionsformeln liessen sich für den Körper aufstellen. Die Bildung desselben aus Chinondichlorimid und Orcin würde für nachstehende Konstitution sprechen:



Folgende Formel hat aber, wegen des stark ausgeprägten basischen Charakters des Farbstoffs und wegen seiner Unlöslichkeit in Alkalien, viel mehr Wahrscheinlichkeit für sich:



Letztere Formel wird dadurch bestärkt, dass der Körper ein Monacetylderivat bildet, während in erstere Formel zwei Acetylgruppen eintreten würden.

Bei dem Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrit und Natriumacetat entsteht eine braune Lösung, welche mit Wasser verdünnt eine krystallinische Masse ausscheidet. Dieselbe ist in Alkohol und Eisessig sehr schwer löslich, konnte aber aus Anilin leicht umkrystallisiert werden, aus welchem sie sich in braunen, sternförmig gruppierten Nadeln abschied.

Das anhaftende Anilin wurde durch Abwaschen mit Alkohol von den Krystallen entfernt. Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz ergab die Formel $C_{13}H_9N_2O_2C_2H_3O$.

I. 0,1885 gr Substanz lieferten 0,4629 gr Kohlensäure und 0,0828 gr Wasser;

II. 0,1373 gr Substanz lieferten 12,60 ccm Stickstoff bei 19° und 741 mm Bar.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 67,16 %	66,97 %	—
H = 4,47 %	4,88 %	—
N = 10,45 %	—	10,51 %

Hierdurch ist erwiesen, dass der Körper nur eine Acetylgruppe enthält, denn ein Diacetylderivat würde 65,80 % Kohlenstoff, 4,51 % Wasserstoff und 9,03 % Stickstoff verlangen.

Die Ansicht, dass die zweite Konstitutionsformel die richtige ist, erhält einen weiteren Stützpunkt darin, dass das Acetylderivat weder saure noch basische Eigenschaften hat.

Das Monacetylderivat eines Körpers, welchem erstere Konstitution zukäme, müsste basisch sein, wenn sich die Acetylgruppe am Hydroxyl, sauer dagegen, wenn sie sich an der Imidgruppe befände.

Ein weiterer Umstand, welcher zu Gunsten der zweiten Formel spricht, besteht darin, dass die Farbstoffsalze durch salpetrige Säure eine Diazoverbindung liefern. Dieselbe lässt sich mit Naphtholsäuren zu Azofarbstoffen kondensieren, welche versucht wurden, durch Kochen mit Wasser in die entsprechenden Resorufinfarbstoffe überzuführen, was aber nicht gelang.

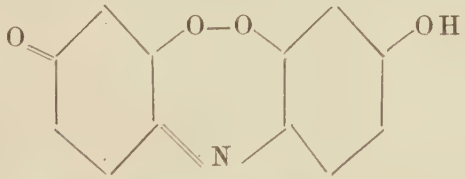
Der aus Chinondichlorimid und Resorcin dargestellte Körper hat genau dasselbe Verhalten und die nämliche Färbung und Fluorescenz, wie der aus Orcin mit Chinondichlorimid gewonnene Farbstoff, und ist wohl als der einfachste Vertreter dieser Körperklasse anzusehen.

Um die Verwandtschaft dieser Körper mit dem Resorufin anzudeuten, wurde der aus Resorcin erhaltene Farbstoff „Resorufamin“ und der aus Orcin gebildete „Orcirufamin“ benannt.

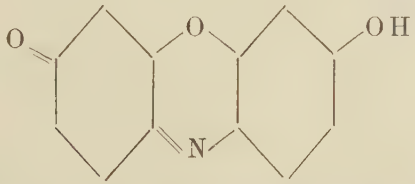
Die Thatsache, dass das Orcirufamin viel leichter entsteht, wie das Resorufamin, ist wohl der Methylgruppe zuzuschreiben, welche einen orientierenden Einfluss ausübt.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Das Resazurin enthält nur eine Hydroxylgruppe, was durch die Darstellung eines Monacetylderivates und dem missglückten Versuch, den Monoäthyläther zu acetylieren, bewiesen wird.
2. Durch Erhitzen von Resazurin mit Acetylchlorid oder mit konzentrierter Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren entsteht ein Gemisch von mehreren Chlorderivaten des Resorufins; bei der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Resazurin bilden sich anscheinend mehrere Chlorderivate des Resorufinäthyläthers.
3. Den Erfahrungen nach kommt dem Resazurin wahrscheinlich folgende Konstitutionsformel zu:

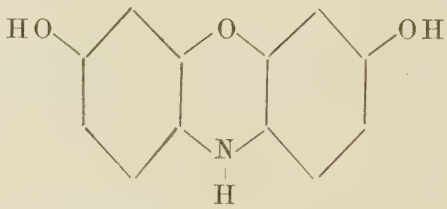


4. Neue Synthesen ermöglichten es mir, die richtige Konstitutionsformel des Resorufins aufzustellen:



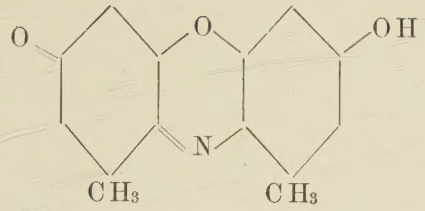
5. Reduktion führt das Resazurin sowohl wie das Resorufin in eine ungefärbte Substanz über, welche mit dem Namen „Hydroresorufin“ belegt wurde.

6. Durch Acetylieren wurde ein Triacetylderivat des Hydroresorufins gewonnen, welch letzteres allem Anschein nach die Formel

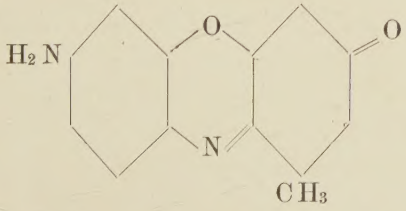


besitzt.

7. Da das Hydroresorufin ein farbloser Körper ist, so wäre demnach der Chinonimidrest $O = C_6 H_4 = N$ die chromophore Gruppe im Resorufin.
8. Dass dem Resorufin die einfache Formel $C_{12} H_7 NO_3$ zukommt und nicht die doppelte $C_{24} H_{14} N_2 O_6$, wurde von Dr. E. Beckmann durch die Molekulargewichtsbestimmung des Triacetylkörpers des Hydroresorufins bewiesen.
9. Ein Monacetylderivat des Hydroresorufins konnte durch Reduktion des Acetylresorufins erhalten werden.
10. Zwischen einem Körper, welcher zuerst von Weselsky und Benedikt durch Einwirkung von salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure auf den Resorcinmonoäthyläther in ätherischer Lösung erhalten wurde, und dem Resorufinäthyläther wurde der Identitätsnachweis geführt.
11. Nimmt man an Stelle des Resorcins Orcin und verfährt genau wie bei der Darstellung des Resazurins, so entsteht ein Farbstoff, welcher ein Homologes des Resorufins ist, und deshalb „Orcirufin“ genannt wurde.
12. Von dem Orcirufin wurde ein Natrium- und Silbersalz, ein Monacetylderivat, ein Monoäthyläther und ein Bromsubstitutionsprodukt erhalten, welch letzteres ein dem Resorufinblau ganz gleiches fluorescierendes Blau bildet.
13. Die Analysen der vorerwähnten Körper bestätigten für das Orcirufin die Formel $C_{14} H_{11} NO_3$, welche einem dimethylierten Resorufin entspricht.



14. Liebermann erhielt durch Einwirkung von salpetrigsäurehaltiger Schwefelsäure auf Orcin einen roten Farbstoff, welcher, wie von mir nachgewiesen wurde, aus unreinem Orcirufin besteht.
15. Bei dem Erwärmen von Nitrosoorcin, Orcin und konzentrierter Schwefelsäure entsteht Orcirufin.
16. Zur Gewinnung des Mononitrosoorcins wurde nicht die umständliche Methode von Krämer angewandt, sondern es wurde analog verfahren, wie bei der Darstellung des Nitrosoresorcins.
17. Giesst man die alkoholischen Lösungen von Resorcin mit Chinondichlorimid zusammen, so erhält man einen Farbstoff, welcher „Resorufamin“ genannt wurde.
18. Aus Chinondichlorimid und Orcin entsteht auf analoge Weise das „Orcirufamin“.
19. Die Untersuchung letzteren Farbstoffes macht folgende Konstitutionsformel wahrscheinlich:



20. Von dem Orcirufamin wurde das Monacetylderivat analysiert und beschrieben.